

ВЛИЯНИЕ СТЕПЕНИ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СЛОИСТОГО НИОБАТА КАЛИЯ

Минеев А.М., Кочетова Н.А.

Уральский федеральный университет
620002, г. Екатеринбург, ул. Мира, д. 19

Слоистые ниобаты щелочных и щелочноземельных металлов могут подвергаться реакциям ионообменного замещения. Отдельный интерес представляет замещение катиона, находящегося в межслоевом пространстве, на ионы водорода, приводящее к образованию протонированных форм, которые могут характеризоваться особыми электрическими свойствами.

Целью настоящей работы был синтез слоистого ниобата калия состава $K_4Nb_6O_{17}$, его протонирование и изучение электрических свойств.

Гексаниобат калия $K_4Nb_6O_{17}$ был синтезирован в платиновом тигле керамическим методом – отжигом стехиометрической смеси Nb_2O_5 и K_2CO_3 при $1100\text{ }^\circ\text{C}$ с суммарной выдержкой 10 часов. Аттестация образца проводилась методом рентгенофазового анализа на дифрактометре D8 Advance (Bruker, Германия) в CuK_α -излучении в диапазоне углов $2\Theta=10\text{--}80^\circ$. Образец предварительно был осушен, так как ниобат калия склонен к формированию гидратов. Анализ показал, что образец однофазный и соответствует описанному в литературе.

Протонирование проводилось путем выдержки образца в растворах азотной кислоты различной концентрации (0.5–2.0М) при постоянном перемешивании и нагревании до $60\text{ }^\circ\text{C}$, время выдержки составило 1–5 дней. Далее образцы были промыты дистиллированной водой, отделены от раствора центрифугированием и высушены под вакуумом. Данные РФА протонированных образцов демонстрируют сохранение исходного структурного каркаса.

Степень протонирования была определена по убыли массы при термическом разложении образцов. Анализ проводился на анализаторе STA 409 PC Luxx с масс-спектрометром QMS 403C Aeolo, (Netzsch, Германия). Полученные данные соответствуют образцам состава $K_{4-x}H_xNb_6O_{17}\cdot nH_2O$, где $x=0.5\text{--}4.0$, $n=3, 4$.

Для изучения электрических свойств образцы прессовали в брикеты, на торцы которых наносили платиновые электроды. Съёмку вели в режиме нагрева в двухконтактной ячейке в диапазоне $30\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$ с помощью измерителя параметров импеданса ИПИИ-3 (Институт проблем управления им. В.А. Трапезникова РАН, Россия) в диапазоне частот $1\text{--}3\cdot 10^6$ Гц. Общий ход температурной зависимости электропроводности для протонированных форм в целом сходен с зависимостью для $K_4Nb_6O_{17}\cdot nH_2O$. Однако в низкотемпературной области ($t<100\text{ }^\circ\text{C}$) проводимость H^+ -замещенных ниобатов значительно возрастает и пропорциональна степени протонирования, что, вероятно, объясняется появлением более подвижных носителей тока – протонов. В интервале $100\text{--}250\text{ }^\circ\text{C}$ наблюдается дегидратация, из-за чего происходит падение электропроводности. При дальнейшем увеличении температуры, для области $250\text{--}500\text{ }^\circ\text{C}$, из-за эффектов разложения образцов зависимость носит более сложный характер.